



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 45 729.8

Anmeldetag: 01. Oktober 2002

Anmelder/Inhaber: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
Leverkusen/DE

Bezeichnung: Beschichtungszusammensetzung und Verfahren
zu deren Herstellung

IPC: C 09 D, C 09 C, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 31. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

51009

Beschichtungszusammensetzung und Verfahren zu deren Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Beschichtungszusammensetzungen und die dadurch erhältlichen Zusammensetzungen. Die Erfindung betrifft ferner Schichtsysteme umfassend ein Substrat (S), eine Kratzfestschicht (K) und eine aus der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung hergestellte Deckschicht (D) sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Schichtsysteme.

Mit Hilfe des Sol-Gel-Prozesses ist es möglich, aus Alkoxiden wie Aluminiumpropanolat oder -butanolat unter Verwendung modifizierter Alkoxysilane Materialien herzustellen, die sich als Beschichtungen eignen. Diese Sol-Gel-Verfahren sind im wesentlichen dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung der Ausgangskomponenten durch ein Hydrolyse- und Kondensationsverfahren zu einer viskosen flüssigen Phase reagiert. Durch diese Synthesemethode bildet sich ein organisch modifiziertes anorganisches Grundgerüst, das im Vergleich zu üblichen organischen Polymeren eine erhöhte Oberflächenhärte aufweist. Ein entscheidender Nachteil ist jedoch, dass auf Grund der hohen Reaktivität der aluminiumhaltigen Komponente keine hohe Lagerstabilität (Topfzeit) erzielt werden kann. Im Vergleich zu anorganischen Materialien sind die erhaltenen Schichten immer noch relativ weich. Dies ist dadurch begründet, dass die anorganischen Anteile im System zwar stark vernetzend wirken, aber auf Grund ihrer sehr geringen Größe die mechanischen Eigenschaften wie z. B. Härte und Abriebbeständigkeit nicht zum Tragen kommen.

Durch sogenannte gefüllte Polymere können die günstigen mechanischen Eigenschaften der anorganischen Anteile voll ausgenutzt werden, da hierbei Partikelgrößen von mehreren Mikrometern vorliegen. Allerdings geht dabei die Transparenz der Materialien verloren, und Anwendungen im Bereich der Optik sind nicht mehr möglich. Die Verwendung von kleinen Teilchen aus SiO₂ (z. B. Aerosile®) zur Herstellung transparenter Schichten mit erhöhter Abriebfestigkeit ist zwar möglich, bei den einsetzbaren geringen Konzentrationen sind die erreichbaren

Abriebfestigkeiten jedoch ähnlich denen der des oben genannten Systems. Die Obergrenze der Füllstoffmenge wird durch die hohe Oberflächenreaktivität der kleinen Teilchen bestimmt, die Agglomerationen bzw. nicht tolerierbare Viskositäts erhöhungen zur Folge hat.

5

Aus der DE 199 52 040 A1 sind Substrate mit einem abriebsfesten Diffusions-sperrschichtsystem bekannt, wobei das Diffusionssperrschichtsystem eine harte Grundschrift auf Basis von hydrolysierbaren Epoxysilanen und eine darüber angeordnete Deckschrift umfaßt. Die Deckschrift wird durch Auftragen eines Beschichtungssols aus Tetraethoxysilan (TEOS) und Glycidylxypropyl-trimethoxysilan (GPTS) und Härten desselben bei einer Temperatur $< 110^{\circ}\text{C}$ erhalten. Das Beschichtungssol wird hergestellt, indem TEOS mit Ethanol als Lösungsmittel in HCl-saurer wässriger Lösung vorhydrolysiert und kondensiert wird. In das so vorhydrolysierte TEOS wird anschließend GPTS eingeührt und das Sol 5 Stunden bei 50°C gerührt. Nachteilig an dem in dieser Druckschrift beschriebenen Beschichtungssol ist dessen geringe Lagerstabilität (Topfzeit), in Folge deren das Beschichtungssol innerhalb weniger Tage nach seiner Herstellung weiterverarbeitet werden muss. Nachteilig an den in dieser Druckschrift beschriebenen Diffusionssperrschichtsystemen ist ferner, dass diese für den Einsatz in der Automobilverglasung unbefriedigende Ergebnisse nach dem Taber-Verschleißtest aufweisen.

10

15

20

Die DE 43 38 361 A1 beschreibt Beschichtungszusammensetzungen, die epoxidgruppenhaltige Siliciumverbindungen, nanoskalige Oxide oder Oxidhydrate von Si, Al, B oder Übergangsmetallen, wobei insbesondere Böhmit bevorzugt ist, Tenside und aromatische Polyole enthalten. In den Zusammensetzungen können zusätzlich Lewis Basen, Alkoholate von Titan, Zirkon oder Aluminium enthalten sein. Die Zusammensetzungen werden nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellt, indem GPTS und TEOS in HCl-saurer Lösung gemeinsam vorhydrolysiert werden, wobei nicht mehr als etwa 0,5 Mol Wasser pro Mol hydrolysierbare Gruppe eingesetzt wird. Nach erfolgter Hydrolyse wird der Zusammensetzung Böhmitisol unter Eiskühlung

25

30

zugesetzt. Die Beschichtungszusammensetzungen dienen zur Herstellung von Kratzfestschichten. Das Überbeschichten der Kratzfestschicht mit einer weiteren Deckschicht ist in dieser Druckschrift nicht beschrieben.

- 5 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein organisch modifiziertes anorganisches System, das in seiner Härte deutlich über dem der im Stand der Technik beschriebenen Materialien liegt und das über eine hohe optische Transparenz verfügt. Darüber hinaus sollte das System auch die Herstellung stabiler, beschichtungsfähiger Zwischenprodukte mit über die Zeit konstanten Eigenschaften und die Einstellung variabler oberflächenphysikalischer und oberflächenchemischer Eigenschaften ermöglichen wie z. B. Hydrophilie oder Hydrophobie in Kombination mit Oleophobie.

- 15 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Zusammensetzung mit noch weiter verbesserter Kratzfestigkeit, Haftung, Lackviskosität und Elastizität bereitzustellen, die im Vergleich zu den Zusammensetzungen des Stands der Technik eine geringere Neigung zur Gelierung und Trübung aufweist.

- 20 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Herstellung einer Beschichtungszusammensetzung gelöst, worin

- (a) einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel I



25 worin M ein Element oder eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Si, Ti, Zr, Sn, Ce, Al, B, VO, In und Zn ist, R' einen hydrolysierbaren Rest darstellt und m eine ganze Zahl von 2 bis 4 ist, allein oder gemeinsam mit

- 30 (b) einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel II



(II)

5 worin die Reste R' und R gleich oder verschieden sind, R' wie oben definiert ist, R eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Arylgruppe oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit einem oder mehreren Halogengruppen, eine Epoxygruppe, eine Glycidyl oxygruppe eine Aminogruppe, eine Mercapto-
 10 gruppe eine Methacryloxygruppe oder eine Cyanogruppe darstellt und a und b unabhängig voneinander die Werte 1 bis 3 annehmen, wobei die Summe von a und b gleich vier ist,

in Gegenwart von mindestens 0,6 Mol Wasser, bezogen auf 1 Mol hydrolysierbare Reste R', hydrolysiert wird.

15 Überraschend wurde festgestellt, dass durch die im erfindungsgemäßen Verfahren vorgesehene gemeinsame Hydrolyse der Verbindungen der Formeln I und II die Lagerstabilität (Topfzeit) der Zusammensetzung erheblich verbessert wird.

20 Entgegen der Lehre der DE 43 38 361 A1 wird die Hydrolyse in Gegenwart von mindestens 0,6 Mol Wasser, insbesondere 0,8 bis 2,0 Mol Wasser, bezogen auf 1 Mol hydrolysierbare Reste R', durchgeführt. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird eine vollständige Hydrolyse durch Einsatz mindestens einer äquimolaren Menge Wasser, bezogen auf die hydrolysierbaren Reste, durchgeführt.

25 Die Verbindungen der Formeln I und II können in beliebigen Mengen eingesetzt werden. Vorzugsweise wird die Verbindung der Formel II in einer Menge von weniger als 0,7 Mol, insbesondere weniger als 0,5 Mol, bezogen auf 1 Mol der Verbindung der Formel I, eingesetzt.

30 Die Hydrolyse wird vorzugsweise in Gegenwart von Säuren, insbesondere wässriger

Salzsäure, durchgeführt. Besonders geeignet ist ein pH-Wert des Reaktionsgemisches von 2,0 bis 5,0.

Die Hydrolysereaktion verläuft leicht exotherm und wird vorzugsweise durch Erwärmen auf 30 bis 40°C unterstützt. Nach erfolgter Hydrolyse wird das Reaktionsprodukt vorzugsweise auf Raumtemperatur abgekühlt und einige Zeit, insbesondere 1 bis 3 Stunden, bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene Beschichtungszusammensetzung wird vorzugsweise bei Temperaturen < 10°C, insbesondere bei einer Temperatur von etwa 4°C, aufbewahrt.

Alle Temperaturangaben schließen eine Abweichung von $\pm 2^\circ\text{C}$ ein. Unter Raumtemperatur wird eine Temperatur von 20 bis 23°C verstanden.

Das Überbeschichtungssol wird hergestellt aus 100 Teilen einer Verbindung der Formel I und/oder eines Hydrolyseproduktes daraus und einer Verbindung der Formel II und/oder eines Hydrolyseproduktes daraus, wobei die Menge der Verbindung II, bezogen auf die 100 Teile der Verbindung I, weniger als 100 Teile, vorzugsweise weniger als 70 Teile, insbesondere weniger als 50 Teile beträgt oder auch vollständig entfällt. Die applikationsfertige Deckschicht-Beschichtungszusammensetzung besitzt vorzugsweise einen Feststoffgehalt von 0,2 bis 5 %, insbesondere von 0,5 bis 3 %.

Vorzugsweise handelt es sich bei der Verbindung der Formel I um eine Verbindung



worin M für a) Si^{+4} , Ti^{+4} , Zr^{+4} , Sn^{+4} , Ce^{+4} oder b) Al^{+3} , B^{+3} , VO^{+3} , In^{+3} oder c) Zn^{+2} steht, R einen hydrolysierbaren Rest darstellt und m im Fall von vierwertiger Elemente M [Fall a)] 4, im Fall dreiwertiger Elemente oder Verbindungen M [Fall b)] 3, und im Fall zweiwertiger Elemente [Fall c)] 2 ist. Bevorzugte Elemente für M sind Si^{+4} , Ti^{+4} , Ce^{+4} und Al^{+3} , besonders bevorzugt ist Si^{+4} .

Beispiele für die hydrolysierbaren Reste sind Halogen (F, Cl, Br und I, insbesondere Cl und Br), Alkoxy (insbesondere C₁₋₄-Alkoxy wie z. B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und n-Butoxy, i-Butoxy, sec-Butoxy oder tert-Butoxy), Aryloxy (insbesondere C₆₋₁₀-Aryloxy, z. B. Phenoxy), Acyloxy (insbesondere C₁₋₄-Acyloxy wie z. B. Acetoxy und Propionyloxy) und Alkylcarbonyl (z. B. Acetyl). Besonders bevorzugte hydrolysierbare Reste sind Alkoxygruppen, insbesondere Methoxy und Ethoxy.

10 Konkrete Beispiele für Verbindungen der Formel I, die eingesetzt werden können, sind im folgenden angegeben, wobei diese jedoch keine Beschränkung der einsetzbaren Verbindungen der Formel I darstellen sollen.

15 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Si}(\text{O-n- oder i-C}_3\text{H}_7)_4$,
 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, SiCl_4 , HSiCl_3 , $\text{Si}(\text{OOCCH}_3)_4$,

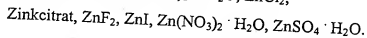
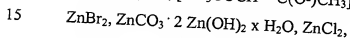
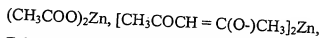
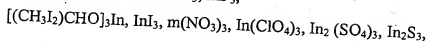
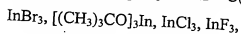
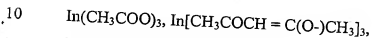
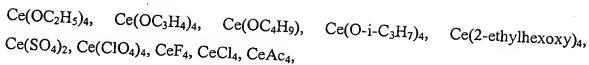
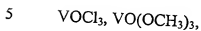
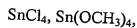
$\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{O-n-C}_3\text{H}_7)_3$,
 $\text{Al}(\text{O-i-C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Al}(\text{O-i-C}_4\text{H}_9)_3$,
 $\text{Al}(\text{O-sek-C}_4\text{H}_9)_3$, AlCl_3 , $\text{AlCl}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9)_3$,

20 TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$,
 $\text{Ti}(\text{O-i-C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Ti}(\text{2-ethylhexoxy})_4$;

25 ZrCl_4 , $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Zr}(\text{O-i-C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$,
 ZrOCl_2 , $\text{Zr}(\text{2-ethylhexoxy})_4$

sowie Zr-Verbindungen, die komplexierende Reste aufweisen wie z. B. β -Diketon- und Methacryl-Reste,

30 BCl_3 , $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,



Besonders bevorzugt werden Verbindungen SiR_4 eingesetzt, wobei die Reste R gleich oder verschieden sein können und für eine hydrolysierbare Gruppe stehen, bevorzugt für eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, sec-Butoxy oder tert-Butoxy.

Ganz besonders bevorzugt ist ein Tetraalkoxysilan insbesondere Tetraethoxysilan (TEOS).

Vorzugsweise handelt es sich bei der Verbindung der Formel II um eine Verbindung



II

5 worin die Reste R und R' gleich oder verschieden sind (vorzugsweise identisch), R' für eine hydrolysierbare Gruppe (vorzugsweise C₁₋₄ Alkoxy und insbesondere Methoxy und Ethoxy) stehen und R für eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Arylgruppe oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit einem oder mehreren Halogengruppen, eine Epoxygruppe, eine Glycidylgruppe, eine Aminogruppe, eine Mercaptogruppe, eine Methacryloxygruppe oder eine Cyanogruppe stehen.

a kann die Werte 1 bis 3 und

b ebenfalls die Werte 1 bis 3

10

annehmen, wobei die Summe a + b gleich vier ist.

Beispiele für Verbindungen der Formel II sind:

- 15 Trialkoxysilane, Triacyloxysilane und Triphenoxysilane solche wie Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Methyltrimethoxyethoxysilan, Methyltriacetoxysilan, Methyltributoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, Vinyltrimethoxyethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Phenyltriacetoxysilan, γ -Chlorpropyltrimethoxysilan, γ -Chlorpropyltriethoxysilan, γ -Chlorpropyltriacetoxysilan, 3,3,3-Trifluorpropyltrimethoxysilan, γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan, γ -Aminopropyltrimethoxysilan, γ -Mercaptopropyltrimethoxysilan, γ -Mercaptopropyltriethoxysilan, N- β -(aminoethyl)- γ -aminopropyltrimethoxysilan, β -Cyanoethyltriethoxysilan, 20 Methyltriphenoxysilan, Chlormethyltrimethoxysilan, Chlormethyltriethoxysilan, Glycidoxymethyltrimethoxysilan, Glycidoxymethyltriethoxysilan, α -Glycidoxyethyltrimethoxysilan, α -Glycidoxyethyltriethoxysilan, β -Glycidoxyethyltrimethoxysilan, β -Glycidoxyethyltriethoxysilan, α -Glycidoxypropyltrimethoxysilan, α -Glycidoxypropyltriethoxysilan, 30 β -Glycidoxypropyltrimethoxysilan, β -Glycidoxypropyltriethoxysilan, γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan, γ -Glycidoxypropyltriethoxysilan,

- 5 γ -Glycidoxypropyltripropoxysilan, γ -Glycidoxypropyltributoxysilan,
 γ -Glycidoxypropyltrimethoxyethoxysilan, γ -Glycidoxypropyltriphenoxysilan,
 α -Glycidoxybutyltrimethoxysilan, α -Glycidoxybutyltriethoxysilan,
 β -Glycidoxybutyltrimethoxysilan, β -Glycidoxybutyltriethoxysilan,
 γ -Glycidoxybutyltrimethoxysilan, γ -Glycidoxybutyltriethoxysilan,
 δ -Glycidoxybutyltrimethoxysilan, δ -Glycidoxybutyltriethoxysilan,
 (3,4-Epoxy cyclohexyl)methyltrimethoxysilan,
 (3,4-Epoxy cyclohexyl)methyltriethoxysilan,
 10 β -(3,4-Epoxy cyclohexyl)ethyltrimethoxysilan,
 β -(3,4-Epoxy cyclohexyl)ethyltriethoxysilan,
 β -(3,4-Epoxy cyclohexyl)ethyltripropoxysilan,
 β -(3,4-Epoxy cyclohexyl)ethyltributoxysilan,
 β -(3,4-Epoxy cyclohexyl)ethyldimethoxyethoxysilan,
 β -(3,4-Epoxy cyclohexyl)ethyltriphenoxysilan,
 15 γ -(3,4-Epoxy cyclohexyl)propyltrimethoxysilan,
 γ -(3,4-Epoxy cyclohexyl)propyltriethoxysilan,
 δ -(3,4-Epoxy cyclohexyl)butyltrimethoxysilan,
 δ -(3,4-Epoxy cyclohexyl)butyltriethoxysilan und Hydrolyseprodukte daraus und
 20 Dialkoxysilane und Diacyloxysilane wie z. B. Dimethyldimethoxysilan, Phenyl-
 methyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Phenylmethyldiethoxysilan,
 γ -Chlorpropylmethyldimethoxysilan, γ -Chlorpropylmethyldiethoxysilan, Dimethyl-
 diacetoxysilan, γ -Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan,
 γ -Methacryloxypropylmethyldiethoxysilan, γ -Mercaptopropylmethyldimethoxysilan,
 γ -Mercaptopropylmethyldiethoxysilan, γ -Aminopropylmethyldimethoxysilan,
 25 γ -Aminopropylmethyldiethoxysilan, Methylvinylmethyldimethoxysilan,
 Methylvinylmethyldiethoxysilan, Glycidoxymethylmethyldimethoxysilan,
 Glycidoxymethylmethyldiethoxysilan, α -Glycidoxyethylmethyldimethoxysilan,
 α -Glycidoxyethylmethyldiethoxysilan, β -Glycidoxyethylmethyldimethoxysilan,
 β -Glycidoxyethylmethyldiethoxysilan, α -Glycidoxypropylmethyldimethoxysilan,
 30 α -Glycidoxypropylmethyldiethoxysilan, β -Glycidoxypropylmethyldimethoxysilan,

- β -Glycidoxypropylmethyldiethoxysilan, γ -Glycidoxypropylmethyldimethoxysilan,
 γ -Glycidoxypropylmethyldiethoxysilan, γ -Glycidoxypropylmethyldipropoxysilan,
 γ -Glycidoxypropylmethyldibutoxysilan,
 γ -Glycidoxypropylmethyldimethoxyethoxysilan,
 5 γ -Glycidoxypropylmethyldiphenoxysilan,
 γ -Glycidoxypropylethyldimethoxysilan, γ -Glycidoxypropylethyldiethoxysilan,
 γ -Glycidoxypropylethyldipropoxysilan, γ -Glycidoxypropylvinylmethoxysilan,
 γ -Glycidoxypropylvinylmethoxyethoxysilan, γ -Glycidoxypropylphenyldimethoxysilan,
 γ -Glycidoxypropylphenyldiethoxysilan, Produkte und Hydrolyseprodukte daraus.

Diese Produkte können einzeln oder als Mischung von zwei oder mehreren verwendet werden.

- Bevorzugte Verbindungen der Formel II sind Methyltrialkoxysilan,
 15 Dimethyldialkoxysilan, Glycidoxypropyltrialkoxysilan und/oder Methacryloxypropyltrimethoxysilan. Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel II sind Glycidoxypropyltrimethoxysilan (GPTS), Methyltriethoxysilan (MTS) und/oder Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS).

- 20 Zur Einstellung der rheologischen Eigenschaften der Zusammensetzungen können gegebenenfalls Wasser sowie inerte Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische auf einer beliebigen Stufe der Herstellung, insbesondere bei der Hydrolyse, zugesetzt werden. Vorzugsweise handelt es sich bei diesen Lösungsmitteln um bei Raum-
 25 temperatur flüssige Alkohole, die im übrigen auch bei der Hydrolyse der bevorzugt eingesetzten Alkohole entstehen. Besonders bevorzugte Alkohole sind C_{1-8} Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, tert. Butanol, n-Pentanol, i-Pentanol, n-Hexanol, n-Octanol. Ebenfalls bevorzugt sind C_{1-6} -Glykolether, insbesondere n-Butoxyethanol. Besonders geeignet als
 30 Lösungsmittel ist Isopropanol, Ethanol, Butanol und/oder Wasser.

Weiter können die Zusammensetzungen übliche Additive enthalten wie z.B.

5 Farbstoffe, Verlaufmittel, UV-Stabilisatoren, IR-Stabilisatoren, Photoinitiatoren, Photosensibilisatoren (falls eine photochemische Härtung der Zusammensetzung beabsichtigt ist) und/oder thermische Polymerisations-Katalysatoren. Verlaufmittel sind insbesondere solche auf Basis von polyethermodifizierten Polydi-

5 methylsiloxanen. Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn die Beschichtungszusammensetzungen Verlaufmittel in einer Menge von etwa 0,005 bis 2 Gew.-% enthält.

10 Die so hergestellte Beschichtungszusammensetzung kann zur Beschichtung von unterschiedlichsten Substraten eingesetzt werden. Die Auswahl der Substratmaterialien zur Beschichtung ist nicht beschränkt. Vorzugsweise eignen sich die Zusammensetzungen zum Beschichten von Holz, Textilien, Papier, Steinwaren, Metallen, Glas, Keramik und Kunststoffen und dabei besonders zur Beschichtung von Thermoplasten, wie sie in Becker/Braun, Kunststoffaschenbuch, Carl Hanser Verlag, München, Wien 1992 beschrieben sind. Ganz besonders eignen sich die

15 Zusammensetzungen zur Beschichtung von transparenten Thermoplasten und vorzugsweise von Polycarbonaten. Insbesondere Brillengläser, optische Linsen, Automobilscheiben und Platten können mit den erfindungsgemäß erhaltenen Zusammensetzungen beschichtet werden.

20 Das Auftragen auf das Substrat erfolgt durch Standard-Beschichtungsverfahren wie z.B. Tauchen, Fluten, Streichen, Bürsten, Rakeln, Walzen, Sprühen, Fallfilmauftrag, Spincoating und Schleudern.

25 Gegebenenfalls nach vorheriger Antrocknung bei Raumtemperatur wird eine Härtung des beschichteten Substrats durchgeführt. Vorzugsweise erfolgt die Härtung thermisch bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 200°C, insbesondere 70 bis 180°C und besonders bevorzugt 90 bis 150°C. Die Aushärtzeit sollte unter diesen Bedingungen 30 bis 200 Minuten, bevorzugt 45 bis 120 Minuten betragen. Die

30 Schichtdicke der gehärteten Deckschicht sollte 0,05 bis 5 µm, bevorzugt 0,1 bis 3 µm betragen.

Im Fall der Anwesenheit ungesättigter Verbindungen und Photoinitiatoren kann die Härtung auch durch Bestrahlung erfolgen, an die sich gegebenenfalls eine thermische Nachhärtung anschließt.

5

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Beschichtungsmittel eignen sich insbesondere zur Herstellung von Deckschichten (D) in Kratzfestbeschichtungssystemen. Insbesondere eignen sich die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Beschichtungsmittel zur Applikation auf Kratzfestschichten (K) auf Basis von hydrolysierbaren Silanen mit Epoxidgruppen. Bevorzugte Kratzfestschichten (K) sind solche, die erhältlich sind durch Aushärten eines Beschichtungsmittels enthaltend ein nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestelltes Polykondensat auf Basis von mindestens einem Silan, das an einem nicht hydrolysierbaren Substituenten eine Epoxidgruppe aufweist und gegebenenfalls einen Härtungskatalysator ausgewählt aus Lewis-Basen und Alkoholaten von Titan, Zirkon oder Aluminium. Die Herstellung und Eigenschaften von derartigen Kratzfestschichten (K) sind beispielsweise in der DE 43 38 361 A1 beschrieben.

10

15

Kratzfestschichten (K), die mit dem nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Beschichtungsmittel überbeschichtet werden, sind vorzugsweise solche, die aus einer Beschichtungszusammensetzung, enthaltend

20

eine Siliciumverbindung (A) mit mindestens einem hydrolytisch nicht asphalbaren, direkt an Si gebundenen Rest aufweist, der eine Epoxidgruppe enthält,

25

teilchenförmige Materialien (B),

eine hydrolysierbare Verbindung (C) von Si, Ti, Zr, B, Sn oder V und vorzugsweise zusätzlich

30

eine hydrolysierbare Verbindung (D) von Ti, Zr oder Al,
hergestellt sind.

5 Derartige Beschichtungsmittel ergeben hochkratzfeste Beschichtungen, die besonders gut am Material haften.

10 Im folgenden werden die Verbindungen (A) bis (D) näher erläutert. Die Verbindungen (A) bis (D) können nicht nur in der Zusammensetzung für die Kratzfestschicht (K), sondern auch als zusätzliche Komponente(n) in der Zusammensetzung für die Deckschicht (D) enthalten sein.

Siliciumverbindung (A)

15 Bei der Siliciumverbindung (A) handelt es sich um eine Siliciumverbindung, die über 2 oder 3, vorzugsweise 3, hydrolysierbare Reste und einen oder 2, vorzugsweise einen, nicht-hydrolysierbaren Rest verfügt. Der einzige bzw. mindestens einer der beiden nicht-hydrolysierbaren Reste verfügt über eine Epoxidgruppe.

20 Beispiele für die hydrolysierbaren Reste sind Halogen (F, Cl, Br und I, insbesondere Cl und Br), Alkoxy (insbesondere C₁₋₄-Alkoxy wie z. B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und n-Butoxy, i-butoxy, sec-Butoxy und tert-Butoxy), Aryloxy (insbesondere C₆₋₁₀-Aryloxy z. B. Phenoxy), Acyloxy (insbesondere C₁₋₄-Acyloxy wie z. B. Acetoxy und Propionyloxy) und Alkylcarbonyl (z. B. Acetyl). Besonders
25 bevorzugte hydrolysierbare Reste sind Alkoxygruppen, insbesondere Methoxy und Ethoxy.

30 Beispiele für nicht-hydrolysierbare Reste ohne Epoxidgruppe sind Wasserstoff, Alkyl, insbesondere C₁₋₄-Alkyl (wie z. B. Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl), Alkenyl (insbesondere C₂₋₄-Alkenyl wie z. B. Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl), Alkinyll (insbesondere C₂₋₄-Alkinyll wie z. B. Acetylenyl und Propargyl) und Aryl,

insbesondere C₆₋₁₀-Aryl wie z. B. Phenyl und Naphthyl), wobei die soeben genannten Gruppen gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten wie z. B. Halogen und Alkoxy aufweisen können. Auch Methacryl- und Methacryloxypropylreste können in diesem Zusammenhang erwähnt werden.

Beispiele für nicht-hydrolysierbare Reste mit Epoxidgruppe sind insbesondere solche, die über eine Glycidyl- bzw. Glycidyl oxygruppe verfügen.

Konkrete Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Siliciumverbindungen (A) können z. B. den Seiten 8 und 9 der EP-A-195 493 entnommen werden, deren Offenbarung durch Bezugnahme in die vorliegende Anmeldung aufgenommen wird.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte siliciumverbindungen (A) sind diejenigen der allgemeinen Formel



in welcher die Reste R gleich oder verschieden sind (vorzugsweise identisch) und für eine hydrolysierbare Gruppe (vorzugsweise C₁₋₄-Alkoxy und besondere Methoxy und Ethoxy) stehen und R' einen Glycidyl- oder Glycidyl oxy-(C₁₋₂₀)-alkylen-Rest darstellt, insbesondere β -Glycidyl oxyethyl-, γ -Glycidyl oxypropyl-, δ -Glycidyl oxybutyl-, ϵ -Glycidyl oxypentyl-, ω -Glycidyl oxyhexyl-, ω -Glycidyl oxyoctyl-, ω -Glycidyl oxynonyl-, ω -Glycidyl oxydecyl-, ω -Glycidyl oxydodecyl- und 2-(3,4-Epoxy cyclohexyl)-ethyl.

Wegen seiner leichten Zugänglichkeit wird γ -Glycidyl oxy-propyltrimethoxysilan (im folgenden als GPTS abgekürzt) erfindungsgemäß besonders bevorzugt eingesetzt.

Teilchenförmige Materialien (B)

Bei den teilchenförmigen Materialien (B) handelt es sich um ein Oxid, Oxidhydrat, Nitrid oder Carbid von Si, Al und B sowie von Übergangsmetallen, vorzugsweise Ti, Zr und Ce, mit einer Teilchengröße im Bereich von 1 bis 100, vorzugsweise 2 bis 50 nm und besonders bevorzugt 5 bis 20 nm und deren Mischungen. Diese Materialien können in Form eines Pulvers eingesetzt werden, werden jedoch vorzugsweise in Form eines (insbesondere sauer stabilisierten) Sols verwendet. Bevorzugte teilchenförmige Materialien sind Böhmit, SiO_2 , CeO_2 , ZnO , In_2O_3 und TiO_2 . Besonders bevorzugt werden nanoskalige Böhmitteilchen. Die teilchenförmigen Materialien sind in Form von Pulvern im Handel erhältlich und die Herstellung von (sauer stabilisierten) Solen daraus ist ebenfalls im Stand der Technik bekannt. Außerdem kann hierzu auf die unten angegebenen Herstellungsbeispiele verwiesen werden. Das Prinzip der Stabilisierung von nanoskaligem Titanitrid mittels Guanidinpropionsäure ist z. B. in der deutschen Patentanmeldung P-43 34 639.1 beschrieben.

Besonders bevorzugt wird Böhmit-Sol mit einem pH im Bereich von 2,5 bis 3,5, bevorzugt 2,8 bis 3,2 eingesetzt, der beispielsweise durch Suspendieren von Böhmitpulver in verdünnter HCl erhalten werden kann.

Die Variation der nanoskaligen Teilchen geht in der Regel mit einer Variation des Brechwerts der entsprechenden Materialien einher. So führt z. B. der Ersatz von Böhmitteilchen durch CeO_2 , ZrO_2 - bzw. TiO_2 -Teilchen zu Materialien mit höheren Brechwerten, wobei sich der Brechwert nach der Lorentz-Lorenz-Gleichung additiv aus dem Volumen der hochbrechenden Komponente und der Matrix ergibt.

Als teilchenförmiges Material kann wie erwähnt Cerdioxid eingesetzt werden. Dieses weist vorzugsweise eine Teilchengröße im Bereich von 1 bis 100, vorzugsweise 2 bis 50 nm und besonders bevorzugt 5 bis 20 nm auf. Dieses Material kann in Form eines Pulvers eingesetzt werden, wird jedoch vorzugsweise in Form eines (insbesondere

sauer stabilisierten) Sols verwendet. Teilchenförmiges Ceroxid ist in Form von Solen und von Pulvern im Handel erhältlich und die Herstellung von (sauer stabilisierten) Solen daraus ist ebenfalls im Stand der Technik bekannt.

- 5 In der Zusammensetzung für die Kratzfestschicht (K) wird Verbindung (B) vorzugsweise in einer Menge von 3 bis 60 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Beschichtungsmittels für die Kratzfestschicht (K), eingesetzt.

Hydrolysierbare Verbindungen (C)

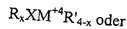
10

Neben den Siliciumverbindungen (A) werden zur Herstellung der Kratzfestschicht-Beschichtungszusammensetzung auch andere hydrolysierbare Verbindungen von Elementen aus der Gruppe Si, Ti, Zr, Al, B, Sn und V herangezogen und vorzugsweise mit der bzw. den Siliciumverbindung(en) (A) hydrolysiert.

15

Bei der Verbindung (C) handelt es sich um eine Verbindung von Si, Ti, Zr, B, Sn und V der allgemeinen Formel

20



25

wobei M a) Si^{+4} , Ti^{+4} , Zr^{+4} , Sn^{+4} , oder b) Al^{+3} , B^{+3} oder $(VO)^{+3}$ darstellt, R einen hydrolysierbaren Rest darstellt, R' einen nicht hydrolysierbaren Rest darstellt und x im Fall vierwertiger Metallatome M (Fall a)) 1 bis 4 und im Fall dreiwertiger Metallatome M (Fall b)) 1 bis 3 sein kann. Falls mehrere Reste R und/oder R' in einer Verbindung (C) anwesend sind, dann können diese jeweils gleich oder verschieden sein. Bevorzugt ist x größer als 1. D. h., die Verbindung (C) weist mindestens einen, bevorzugt mehrere hydrolysierbare Reste auf.

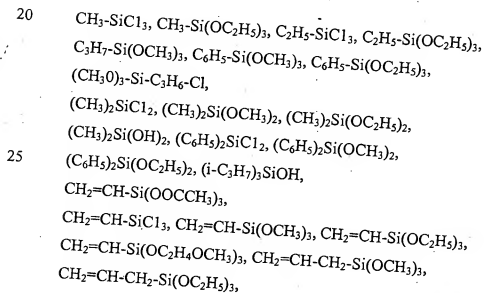
30

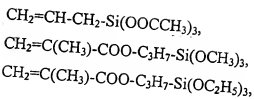
Beispiele für die hydrolysierbaren Reste sind Halogen (F, Cl, Br und I, insbesondere Cl und Br), Alkoxy (insbesondere C_{1-4} -Alkoxy wie z.B. Methoxy, Ethoxy,

n-Propoxy, i-Propoxy und n-Butoxy, i-Butoxy, sec-Butoxy oder tert-Butoxy), Aryloxy (insbesondere C₆₋₁₀-Aryloxy, z. B. Phenoxy), Acyloxy (insbesondere C₁₋₄-Acyloxy wie z. B. Acetoxy und Propionyloxy) und Alkylcarbonyl (z. B. Acetyl).
 5 Besondere bevorzugte hydrolysierbare Reste sind Alkoxygruppen, insbesondere Methoxy und Ethoxy.

Beispiele für nicht-hydrolysierbare Reste sind Wasserstoff, Alkyl, insbesondere C₁₋₄-Alkyl (wie z. B. Methyl, Ethyl, Propyl und n-Butyl, i-Butyl, sec-Butyl und tert-Butyl), Alkenyl (insbesondere C₂₋₄-Alkenyl wie z. B. Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl), Alkynyl (insbesondere C₂₋₄-Alkynyl wie z. B. Acetylenyl und Propargyl) und Aryl, insbesondere C₆₋₁₀-Aryl, wie z.B. Phenyl und Naphthyl),
 10 wobei die soeben genannten Gruppen gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten, wie z. B. Halogen und Alkoxy, aufweisen können. Auch Methacryl- und Methacryloxypropyl-reste können in diesem Zusammenhang erwähnt werden.
 15

Neben den eingangs als Beispiele für die in der Deckschicht-Zusammensetzung enthaltenen Verbindungen der Formel I können folgende bevorzugte Beispiele für Verbindung (C) genannt werden:





5 Besonders bevorzugt werden Verbindungen vom Typ SiR_4 eingesetzt, wobei die Reste R gleich oder verschieden sein können und für eine hydrolysierbare Gruppe stehen, bevorzugt für eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, sec-Butoxy oder tert.-Butoxy.

10 Wie ersichtlich, können diese Verbindungen (C) (insbesondere die Siliciumverbindungen) auch über nicht-hydrolysierbare Reste verfügen, die eine C-C-Doppel- oder Dreifach-Bindung aufweisen. Werden derartige Verbindungen zusammen mit (oder sogar anstelle) den Siliciumverbindungen (A) eingesetzt, können in die
15 Zusammensetzung zusätzlich auch (vorzugsweise Epoxy- oder Hydroxylgruppen-haltige) Monomere wie z. B. Meth(acrylate) einverleibt werden (selbstverständlich können diese Monomeren auch über zwei oder mehr funktionelle Gruppen desselben Typs verfügen wie z. B. Poly(meth)acrylate von organischen Polyolen; ebenso ist die Verwendung von organischen Polyeoxiden möglich). Bei
20 der thermischen oder photochemisch induzierten Härtung der entsprechenden Zusammensetzung findet dann zusätzlich zum Aufbau der organisch modifizierten anorganischen Matrix eine Polymerisation der organischen Spezies statt, wodurch die Vernetzungsdichte und somit auch die Härte der entsprechenden Überzüge und Formkörper zunimmt.

25 In der Zusammensetzung für die Kratzfestschicht (K) wird Verbindung (C) vorzugsweise in einer Menge von 0,2 bis 1,2 Mol, bezogen auf 1 Mol Siliciumverbindung (A), eingesetzt.

Hydrolysierbare Verbindung (D)

Die hydrolysierbare Verbindung (D) ist eine Verbindung von Ti, Zr oder Al der folgenden allgemeinen Formel



worin M für Ti, Zr oder Al steht und die Reste R''' gleich oder verschieden sein können und für eine hydrolysierbare Gruppe stehen und n 4 (M = Ti, Zr) oder 3 (M = Al) ist.

Beispiele für die hydrolysierbaren Gruppen sind Halogen (F, Cl, Br und I, insbesondere Cl und Br), Alkoxy (insbesondere C₁₋₆-Alkoxy wie z. B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und n-Butoxy, i-Butoxy, sec-Butoxy oder tert-Butoxy, n-Pentyloxy, n-Hexyloxy), Aryloxy (insbesondere C₆₋₁₀-Aryloxy z. B. Phenoxy), Acyloxy (insbesondere C₁₋₄-Acyloxy wie z. B. Acetoxy und Propionyloxy) und Alkylcarbonyl (z. B. Acetyl), oder eine C₁₋₆-Alkoxy-C₂₋₃-alkylgruppe, d. h. eine von C₁₋₆-Alkylethylenglykol oder -propylenglykol abgeleitete Gruppe, wobei Alkoxy dieselbe Bedeutung hat wie vorstehend erwähnt.

Besonders bevorzugt ist M Aluminium und R''' Ethanolat, sec-Butanolat, n-Propanolat oder n-Butoxyethanolat.

In der Zusammensetzung für die Kratzfestschicht (K) wird Verbindung (D) vorzugsweise in einer Menge von 0,23 bis 0,68 Mol, bezogen auf 1 Mol Siliciumverbindung (A), eingesetzt.

Zur Erzielung eines hydrophileren Charakters des Kratzfestschicht-Beschichtungsmittels kann zusätzlich eine Lewis-Base (E) als Katalysator verwendet werden.

Ferner kann zusätzlich eine hydrolysierbare Siliciumverbindung (F) mit mindestens einem nicht-hydrolysierbaren Rest eingesetzt werden, der 5 bis 30 direkt an Kohlenstoffatome gebundene Fluoratome aufweist, wobei diese Kohlenstoffatome durch mindestens 2 Atome von Si getrennt sind. Die Verwendung eines derartigen fluorierten Silans führt dazu, dass dem entsprechenden Überzug zusätzlich hydrophobe und schmutzabweisende Eigenschaften verliehen werden.

Die Herstellung der Zusammensetzungen für die Kratzfestschicht (K) kann durch das nachstehend näher beschriebene Verfahren erfolgen, bei dem ein Sol des Materials (B) mit einem pH im Bereich von 2,0 bis 6,5, bevorzugt 2,5 bis 4,0, mit einem Gemisch der anderen Komponenten umgesetzt wird.

Noch weiter bevorzugt werden sie durch ein ebenfalls nachstehend definiertes Verfahren hergestellt, in dem das wie vorstehend definierte Sol in zwei Teilportionen zum Gemisch aus (A) und (C) gegeben wird, wobei bevorzugt bestimmte Temperaturen eingehalten werden, und wobei die Zugabe von (D) zwischen den beiden Portionen von (B) erfolgt, ebenfalls bevorzugt bei einer bestimmten Temperatur.

Die hydrolysierbare Siliciumverbindung (A) kann gegebenenfalls gemeinsam mit der Verbindung (C) unter Verwendung eines sauren Katalysators (bevorzugt bei Raumtemperatur) in wässriger Lösung vorhydrolysiert werden, wobei vorzugsweise etwa 1/2 Mol Wasser pro Mol hydrolysierbare Gruppe eingesetzt wird. Als Katalysator für die Vorhydrolyse wird bevorzugt Salzsäure eingesetzt.

Die teilchenförmigen Materialien (B) werden bevorzugt in Wasser suspendiert und der pH auf 2,0 bis 6,5, bevorzugt auf 2,5 bis 4,0 eingestellt. Bevorzugt wird zum Ansäuern Salzsäure verwendet. Wenn als teilchenförmiges Material (B) Böhmit verwendet wird, bildet sich unter diesen Bedingungen ein klares Sol.

Die Verbindung (C) wird mit der Verbindung (A) gemischt. Anschließend wird die erste Teilportion des wie vorstehend beschrieben suspendierten teilchenförmigen Materials (B) zugegeben. Die Menge wird bevorzugt so gewählt, dass das darin enthaltene Wasser zur halbstöchiometrischen Hydrolyse der Verbindungen (A) und (C) ausreicht. Sie beträgt 10 bis 70 Gew.-% der Gesamtmenge, bevorzugt 20 bis 50 Gew.-%.

Die Reaktion verläuft leicht exotherm. Nach Abklingen der ersten exothermen Reaktion wird die Temperatur durch Temperieren auf ca. 28 bis 35°C, bevorzugt ca. 30 bis 32°C eingestellt, bis die Reaktion anspringt und eine Innentemperatur erreicht wird, die höher ist als 25°C, bevorzugt höher als 30°C und noch bevorzugter höher als 35°C. Nach Beendigung der Zugabe der ersten Portion des Materials (B) hält man die Temperatur noch während 0,5 bis 3 Stunden, bevorzugt 1,5 bis 2,5 Stunden und kühlt anschließend auf ca. 0°C ab. Das restliche Material (B) wird bevorzugt bei einer Temperatur von 0°C langsam zugegeben. Danach wird die Verbindung (D) sowie gegebenenfalls die Lewis-Base (E) ebenfalls bevorzugt nach der Zugabe der ersten Teilportion des Materials (B) bei ca. 0°C langsam zugegeben. Anschließend wird die Temperatur vor Zugabe der zweiten Portion des Materials (B) während 0,5 bis 3 Stunden, bevorzugt während 1,5 bis 2,5 Stunden bei ca. 0°C gehalten. Danach wird das restliche Material (B) bei einer Temperatur von ca. 0°C langsam zugegeben. Die zugetropfte Lösung wird dabei bevorzugt unmittelbar vor der Zugabe in den Reaktor auf ca. 10°C vorgekühlt.

Nach der langsamen Zugabe der zweiten Teilportion der Verbindung (B) bei ca. 0°C wird bevorzugt die Kühlung entfernt, so dass das Aufwärmen des Reaktionsgemisches auf eine Temperatur von mehr als 15°C (bis Raumtemperatur) langsam ohne zusätzliche Temperierung erfolgt.

Zur Einstellung der rheologischen Eigenschaften der Kratzfestschicht-Zusammensetzungen können gegebenenfalls inerte Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische auf einer beliebigen Stufe der Herstellung zugesetzt werden. Vorzugsweise handelt

es sich bei diesen Lösungsmitteln um die eingangs bereits für die Deckschicht-Zusammensetzung beschriebenen Lösungsmittel.

Die Kratzfestschicht-Zusammensetzungen können die eingangs bereits für die Deckschicht-Zusammensetzung beschriebenen üblichen Additive enthalten.

Das Auftragen und Härten der Kratzfestschicht-Zusammensetzung erfolgt nach Antrocknung vorzugsweise thermisch bei 50 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 180°C und insbesondere 110 bis 130°C. Die Aushärzeit sollte unter diesen Bedingungen weniger als 120, bevorzugt weniger 90, insbesondere weniger als 60 Minuten betragen.

Die Schichtdicke der gehärteten Kratzfestschicht (K) sollte 0,5 bis 30 µm, bevorzugt 1 bis 20 µm und insbesondere 2 bis 10 µm betragen.

Die Erfindung umfasst demgemäß auch ein Schichtsystem enthaltend

- (a) ein Substrat (S),
- (b) gegebenenfalls eine Primerschicht
- (c) eine Kratzfestschicht (K), wie zuvor beschrieben, und
- (d) eine aus der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Zusammensetzung gebildete Deckschicht (D).

Als Substrat (S) kommen beliebige Materialien in Frage, insbesondere die eingangs als Substrate für die Deckschicht (D) beschriebenen Materialien. Bei dem Substrat (S) handelt es sich vorzugsweise um Kunststoff-Formteile, -Platten und -Folien, insbesondere auf Basis von Polycarbonat.

Die erfindungsgemäßen Schichtsysteme können durch ein Verfahren hergestellt werden, welches mindestens folgende Schritte umfasst:

- 5 (a) Aufbringen des Kratzfestschicht-Beschichtungsmittels auf das Substrat (S) und partielles Aushärten oder Polymerisieren des Beschichtungsmittels unter Bedingungen, dass noch reaktive Gruppen vorhanden sind,
- 10 (b) Aufbringen des erfindungsgemäßen Deckschicht-Beschichtungsmittels auf die so hergestellte, unvollständig gehärtete oder polymerisierte Kratzfestschicht (K) und Aushärten derselben unter Ausbildung einer Deckschicht (D).

15 Bei der Herstellung der Schichtsysteme hat es sich als besonders vorteilhaft herausgestellt, wenn die Kratzfestschicht (K) nach dem Auftragen bei einer Temperatur $> 110^{\circ}\text{C}$, insbesondere 110 bis 130°C , getrocknet wird. Hierdurch lassen sich ausgezeichnete Verschleißigenschaften der Schichtsysteme erzielen.

20 Vorteilhaft ist ferner, wenn das Kratzfestschicht-Beschichtungsmittel Verlaufmittel in einer Menge von 0,03 bis 1 Gew.-% enthält.

Als besonders vorteilhaft hat sich ferner herausgestellt, wenn das Deckschicht-Beschichtungsmittel bei einer relativen Feuchtigkeit von 50 bis 75 %, insbesondere 55 bis 70 % aufgetragen wird.

25 Schließlich hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, wenn die gehärtete Kratzfestschicht (K) vor dem Auftragen des Deckschicht-Beschichtungsmittels aktiviert wird. Als Aktivierungsverfahren kommen vorzugsweise Coronabehandlung, Beflammung, Plasmabehandlung oder chemisches Anätzen in Frage. Besonders 30 geeignet sind Beflammung und Coronabehandlung. Bezüglich der vorteilhaften Eigenschaften wird auf die Ausführungsbeispiele verwiesen.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen weiter erläutert.

BeispieleHerstellung der Beschichtungsmittel für die Kratzfestschicht (K)Beispiel 1

Zu 246,3 g (1,0 Mol) Aluminium-tri-sec-butanolat wurden unter Rühren 354,5 g (3,0 Mol) n-Butoxythanol zugetropft, wobei die Temperatur auf ca. 45°C anstieg. Nach dem Abkühlen muss die Aluminatlösung verschlossen aufbewahrt werden.

1239 g 0,1N HCl wurden vorgelegt. Unter Rühren wurden 123,9 g (1,92 Mol) Böhmit Disperal Sol P3® zugegeben. Danach wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde zur Abtrennung fester Verunreinigungen durch einen Tiefenfilter filtriert.

787,8 g (3,33 Mol) GPTS (γ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan) und 608,3 g TEOS (Tetraethoxysilan) (2,92 Mol) wurden gemischt und während 10 Minuten gerührt. Zu dieser Mischung wurden 214,6 g des Böhmitsols innerhalb von ca. 2 Minuten zugegeben. Wenige Minuten nach der Zugabe erwärmte sich das Sol auf ca. 28 bis 30°C und war auch nach ca. 20 Minuten klar. Die Mischung wurde anschließend ca. 2 Stunden bei 35°C gerührt und dann auf ca. 0°C abgekühlt.

Bei 0°C \pm 2°C wurden dann 600,8 g der wie vorstehend beschrieben hergestellten Al(OEtOBu)₃-Lösung in sec.-Butanol, enthaltend 1,0 Mol Al(OEtOBu)₃ zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde noch 2 Stunden bei ca. 0°C gerührt und dann das restliche Böhmitsol ebenfalls bei 0°C \pm 2°C zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufwärmen der erhaltenen Reaktionsmischung auf Raumtemperatur ohne Temperierung in ca. 3 Stunden. Als Verlaufmittel wurde Byk 306® zugegeben. Die Mischung wurde filtriert und der erhaltene Lack bei + 4°C gelagert.

Beispiel 2Herstellung des Beschichtungsmittels

- 5 GPTS und TEOS werden vorgelegt und gemischt. Unter Rühren gießt man langsam die zur halbstöchiometrischen Vorhydrolyse der Silane notwendige Menge an Böhmitdispersion (hergestellt analog Beispiel 1) zu. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird die Lösung mit Hilfe eines Thermostats auf 0°C gekühlt. Über Tropftrichter wird anschließend
- 10 Aluminiumtributoxyethanolat tropfenweise zugegeben. Nach Zugabe des Aluminates wird noch 1 Stunde bei 0°C gerührt. Danach wird der Rest der Böhmitdispersion unter Thermostatkühlung zugegeben. Nach 15 Minuten Rühren bei Raumtemperatur werden die Cerdioxiddispersion und BYK 306® als Verlaufsmittel zugefügt.

15 **Ansatzmengen:**

TEOS	62,50 g (0,3 Mol)
DMDMS	-
GPTS	263,34 g (1 Mol)
Böhmit	5,53 g (2 Gew.-% bezogen auf Gesamtfestkörper)
0,1 n Salzsäure	59,18 g
Cerdioxiddispersion (20 Gew.-% in 2,5 gew.-%iger Essigsäure)	257,14 g (20 Gew.-% bezogen auf Gesamt- festkörper)
Böhmitdispersion zur halbstö- chiometrischen Vorhydrolyse	41,38 g
Aluminiumtributoxyethanolat	113,57 g (0,3 Mol)

Herstellung der Beschichtungsmittel für die Deckschicht (D)

Beispiel 3

- 5 Zu einer Mischung aus 200,0 g TEOS, 20,0 g GPTS in 130,0 g 2-Propanol wurde eine Mischung aus 130,0 g 2-Propanol 146,6 g destilliertes Wasser und 2,8 g 37 %ige Salzsäure schnell hinzuge tropft. Es tritt eine exotherme Reaktion auf, die durch Erwärmen auf 30 bis 40°C unterstützt wird. Dann wird das Reaktionsprodukt auf Raumtemperatur abgekühlt und 1,5 Stunden gerührt. Das erhaltene Beschichtungssol wird bei +4°C kühl gelagert. Vor der Anwendung wird dieses Konzentrat auf 1 Gew.-% Feststoffgehalt mit Isopropanol verdünnt und 1,0 Gew.-% Verlaufsmittel BYK 347 (bezogen auf den Feststoffgehalt) hinzugegeben.

Herstellung der Kratzfestbeschichtungssysteme

15

Mit den enthaltenen Beschichtungsmitteln wurden Teststücke wie folgt erhalten:

- 20 Platten aus Polycarbonat auf Basis Bisphenol A ($T_g = 147^\circ\text{C}$, $M_w 27500$) mit den Maßen 105 x 150 x 4 mm wurden mit Isopropanol gereinigt und durch Fluten mit einer Primerlösung aus 6 Teilen Araldit PZ 3962 und 1,32 Teilen Araldit PZ 3980 in 139,88 g Diacetonalkohol gemäß der Patentanmeldung PCT/EP01/03809 mit anschließender halbstündiger Temperaturbehandlung bei 130°C geprimert.

- 25 Anschließend wurden die geprimerten Polycarbonatplatten mit dem Basecat-Beschichtungsmittel (Beispiel 1 bzw. 2) geflutet. Die Abluftzeit zur Staubtrocknung betrug 30 Minuten bei 23°C und 63 % relative Luftfeuchte. Die staubtrockenen Platten wurden in einem Ofen bei 130°C und 30 Minuten lang erwärmt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt.

- 30 Danach erfolgte das Aufbringen des Deckschicht-Beschichtungsmittels (Beispiel 3) ebenfalls durch Fluten. Der nasse Film wurde 30 Minuten bei 23°C und 63 %

relativer Luftfeuchte abgelüftet und die Platten anschließend 120 Minuten bei 130°C erhitzt.

5 Als besonders günstig zur Verbesserung der Haftung und des Verlaufs der Deckschicht-Beschichtungsmittel hat sich eine Oberflächenaktivierung der ausgehärteten Kratzfestschicht durch Beflammung, Corona-Behandlung, Plasmaaktivierung oder chemisches Anätzen etc. erwiesen.

10 Weiterhin wurden zum Vergleich die Applikationsparameter wie Temperatur, Zeit, Feuchte, Schichtdicke, Applikationsverfahren sowie der Gehalt und Typ des verwendeten Verlaufsmittels variiert.

15 Die beschichteten Platten wurden nach erfolgter Aushärtung zwei Tage bei Raumtemperatur gelagert und dann den folgenden definierten Prüfungen unterzogen.

Die Eigenschaften der mit diesen Lacken erhaltenen Überzüge wurden wie folgt bestimmt:

- 20 - Gitterschnittprüfung: EN ISO 2409:1994
- Gitterschnittprüfung nach Wasserlagerung: 65°C, tt = 0/0
- 25 Die lackierten Platten werden nach EN ISO 2409:1994 mit einem Gitterschnitt versehen und in 65°C heißem Wasser gelagert. Registriert wird die Lagerzeit (Tage), ab der der erste Haftungsverlust im Tape Test von 0 nach 2 auftritt.
- Taber-Abraser-Test: Verschleißprüfung DIN 52 347; (1000 Zyklen, CS10F, 500 g)

30 Die Beurteilungsergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 9 dargestellt.

- 5 In Tabelle 1 sind die Verschleiß- (Taber-Werte) und Haftungseigenschaften (Gitterschnitt-Test) der hergestellten Schichtsysteme dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass die mit der erfindungsgemäß hergestellten Deckschicht (D) ausgerüsteten Schichtsysteme (Beispiele 4 und 5) erheblich bessere Verschleiß- und Haftungseigenschaften aufweisen, als solche, die keine Deckschicht (D) enthalten (Vergleichsbeispiele 6 und 7).

Tabelle 1

Schichtsystem	Kratzfestschicht (K)	Deckschicht (D)	Taber-Abraser-Test Eintrübung (%)	Gitterschnitt-Test nach Wasserlagerung (Tage)
Beispiel 4	Beispiel 1	Beispiel 3	0,2	> 14
Beispiel 5	Beispiel 2	Beispiel 3	1,5	> 14
Vergleichsbeispiel 6	Beispiel 1	ohne	0,9	14
Vergleichsbeispiel 7	Beispiel 2	ohne	4,4	7

- 10 In Tabelle 2 sind die Benetzungs- und Verlaufseigenschaften des Deckschicht-Beschichtungsmittels bei Applikation auf die Kratzfestschicht (K) und die Verschleißseigenschaften (Taber-Werte) des daraus resultierenden Schichtsystems in Abhängigkeit von der Menge des im Kratzfestschicht-Beschichtungsmittel enthaltenen Verlaufsmittels dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass besonders gute
- 15 Benetzungs- und Verschleißwerte erreicht werden, wenn das Verlaufsmittel BYK 306 in einer Menge von 0,05 bis 0,2 Gew.-% im Kratzfestschicht-Beschichtungsmittel enthalten ist.

Tabelle 2

Schichtsystem	Kratzfestschicht (K)	Deckschicht (D)	Verlaufsmittel BYK 306 (Gew.%) in Basecoat	Benetzung/Verlauf der Deckschicht	Taber-Abraser-Test Eintrübung (%)
Beispiel 8	Beispiel 2	Beispiel 3	0,1	gut	1,5
Beispiel 9	Beispiel 2	Beispiel 3	0,3	gut	3,4 und partielles Abreiben
Beispiel 10	Beispiel 2	Beispiel 3	0,03	unzureichend	n. b.

In Tabelle 3 sind die Verschleißigenschaften (Taber-Werte) der Schichtsysteme in Abhängigkeit von der Einbrennzeit- und -temperatur der Kratzfestschicht (K) dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass mit der Erhöhung der Einbrenntemperatur auf Werte größer 110°C eine Verbesserung der Taber-Werte einhergeht.

Tabelle 3

Schichtsystem	Kratzfestschicht (K)	Deckschicht (D)	Einbrenntemperatur nach Applikation der Kratzfestschicht (°C)	Einbrennzeit nach Applikation der Kratzfestschicht (Min.)	Taber-Abraser-Test Eintrübung (%)
Beispiel 11	Beispiel 2	Beispiel 3	130	30	1,5
Beispiel 12	Beispiel 2	Beispiel 3	130	60	partielles Abreiben der Deckschicht
Beispiel 13	Beispiel 2	Beispiel 3	120	30	1,7
Beispiel 14	Beispiel 2	Beispiel 3	110	30	2,0
Beispiel 15	Beispiel 2	Beispiel 3	100	30	3,4

In Tabelle 4 sind die Verschleißeigenschaften (Taber-Werte) der Schichtsysteme in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt der Deckschicht (D) dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass besonders gute Taber-Werte erzielt werden, wenn der Feststoffgehalt in der Deckschicht 0,5 bis 1,5 Gew.-% beträgt.

5

Tabelle 4

Schichtsystem	Kratzfestschicht (K)	Deckschicht (D)	Feststoffgehalt der Deckschicht	Taber-Abraser-Test Eintrübung (%)	Beobachtung
Beispiel 16	Beispiel 2	Beispiel 3	1,0 %	1,5	ok
Beispiel 17	Beispiel 2	Beispiel 3	2,0 %	4,1	Rissbildung an Plattenkante
Beispiel 18	Beispiel 2	Beispiel 3	3,0 %	3,5	Rissbildung über gesamte Platte

In Tabelle 5 sind die Verschleißeigenschaften (Taber-Werte) der Schichtsysteme in Abhängigkeit von Art und Menge des im Deckschicht-Beschichtungsmittel enthaltenen Flexibilisators dargestellt. Als Flexibilisatoren wurden eingesetzt: Glycidyl-oxypolytrimethoxysilan (GPTS), Methyltriethoxysilan (MTS) und Dimethyldimethoxysilan (DMDMS). Die Ergebnisse zeigen, dass sich mit GPTS oder DMDMS in einer Menge von etwa 10 Gew.-% bzw. MTS in einer Menge von etwa 20 Gew.-% besonders gute Taber-Werte erzielen lassen.

10

15

Tabelle 5

Schichtsystem	Kratzfest- schicht (K)	Deckschicht (D)	Flexibilisator in Deckschicht (D)		Taber- Abraser-Test Eintrübung (%)
			Art	Gehalt (%)	
Beispiel 19	Beispiel 2	Beispiel 3	GPTS	10	1,5
Beispiel 20	Beispiel 2	Beispiel 3	GPTS	20	3,7
Beispiel 21	Beispiel 2	Beispiel 3	GPTS	30	3,4
Beispiel 22	Beispiel 2	Beispiel 3	MTS	10	2,3
Beispiel 23	Beispiel 2	Beispiel 3	MTS	5	2,4
Beispiel 24	Beispiel 2	Beispiel 3	MTS	20	1,3
Beispiel 25	Beispiel 2	Beispiel 3	MTS	30	2,1
Beispiel 26	Beispiel 2	Beispiel 3	DMDMS	5	4,5
Beispiel 27	Beispiel 2	Beispiel 3	DMDMS	10	2,5
Beispiel 28	Beispiel 2	Beispiel 3	DMDMS	20	3,8

In Tabelle 6 sind die Benetzungs- und Verlaufseigenschaften des Deckschicht-Beschichtungsmittels bei Applikation auf die Kratzfestschicht (K) und die Verschleißeigenschaften (Taber-Werte) des daraus resultierenden Schichtsystems in Abhängigkeit von der Menge des im Deckschicht-Beschichtungsmittel enthaltenen Verlaufsmittels dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass durch Einsatz der Verlaufsmittel BYK 347 bzw. BYK 306 in einer Menge von mindestens 0,5 Gew.-%, insbesondere 1-10 Gew.-% ausgezeichnete Taber-Werte bei gleichzeitig guten Benetzungs- und Verlaufseigenschaften erzielt werden.

Tabelle 6

Schichtsystem	Kratzfestschicht (K)	Deckschicht (D)	Verlaufsmittel in der Deckschicht (D)		Benetzung/Verlauf	Taber-Abraser-Test Eintrübung (%)
			Art	Gehalt (%)		
Beispiel 29	Beispiel 2	Beispiel 3	BYK 347	1,0	sehr gut	1,5
Beispiel 30	Beispiel 2	Beispiel 3	BYK 347	0,3	Störungen	3,2
Beispiel 31	Beispiel 2	Beispiel 3	BYK 347	5,0	sehr gut	1,7
Beispiel 32	Beispiel 2	Beispiel 3	BYK 347	50,0	sehr gut	2,3
Beispiel 33	Beispiel 2	Beispiel 3	BYK 306	1,0	gut	1,9
Beispiel 34	Beispiel 2	Beispiel 3	BYK 306	0,3	Störungen	2,8
Beispiel 35	Beispiel 2	Beispiel 3	BYK 306	5,0	sehr gut	2,1
Beispiel 36	Beispiel 2	Beispiel 3	BYK 306	50,0	sehr gut	2,7

In Tabelle 7 sind verschiedene physikalische Eigenschaften der Schichtsysteme in Abhängigkeit von der relativen Feuchtigkeit bei Applikation des Deckschicht-Beschichtungsmittels auf die Kratzfestschicht (K) dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass ein besonders gutes Eigenschaftsprofil erhalten wird, wenn die Applikation der Deckschicht (D) bei einer relativen Feuchtigkeit von 50 bis 75 %, insbesondere 55 bis 70 %, durchgeführt wird.

Tabelle 7

Schichtsystem	Kratzfestschicht (K)	Deckschicht (D)	relative Feuchte bei Applikation (%)	Eintrübung der Kratzfestschicht	Rissbildung der Lack-schicht	Taber-Abraser-Test Eintrübung (%)	Aussehen der Deckschicht
Beispiel 37	Beispiel 2	Beispiel 3	63	keine	keine	1,5	ok
Beispiel 38	Beispiel 2	Beispiel 3	30	keine	leicht	14,0	durchgerieben
Beispiel 39	Beispiel 2	Beispiel 3	40	keine	leicht	-	teilweise durchgerieben
Beispiel 40	Beispiel 2	Beispiel 3	51	keine	leicht	2,7	teilweise durchgerieben
Beispiel 41	Beispiel 2	Beispiel 3	73	ja	keine	n.b.	n.b.

In Tabelle 8 sind die Benetzungs- und Verlaufeigenschaften des Deckschicht-Beschichtungsmittels beim Auftragen auf die Kratzfestschicht (K) und die Verschleißigenschaften (Taber-Werte) der daraus resultierenden Schichtsysteme in Abhängigkeit von der Oberflächenbehandlung (Aktivierung) der Kratzfestschicht (K) dargestellt. In den Beispielen 42 und 43 ist die Kratzfestschicht wie Beispiel 2 bei 130°C, 60 Minuten ausgehärtet und die Deckschicht wie Beispiel 3, jedoch mit 0,3 % BYK 306 als Verlaufsmittel. Die Applikation erfolgte bei 23°C und 40 % relativer Feuchte. In den Beispielen 44, 45 und 46 ist die Kratzfestschicht wie Beispiel 2 bei 130°C, 60 Minuten ausgehärtet und die Deckschicht wie Beispiel 3, jedoch mit 0,3 % BYK 306 als Verlaufsmittel. Die Applikation erfolgte bei 23°C und 62 % relativer Feuchte. Die Ergebnisse zeigen, dass durch Corona-Behandlung oder Beflammung der Kratzfestschicht vor der Applikation der Deckschicht die Benetzungs- und Verschleißigenschaften erheblich verbessert werden.

Tabelle 8

Schicht-system	Aktivierung vor Deckschicht-Auftrag	Oberflächenspannung der Kratzfestschicht nach Aktivierung (mN/m)	Benetzung durch Deckschicht-Beschichtungsmittel	Taber-Abraser-Test Eintrübung (%)
Beispiel 42	keine	33,6	mäßig	8,6 Deckschicht durchgerieben
Beispiel 43	durch Corona-behandlung	45,3	gut	3,2 partiell durchgerieben
Beispiel 44	keine	35,7	mäßig	7,5 Deckschicht durchgerieben
Beispiel 45	einmalige Beflammung	49,9	gut	3,6 partiell durchgerieben
Beispiel 46	zweimalige Beflammung	64,8	sehr gut	2,2 i. O.

Lagerfähigkeit (Topfzeit) des Deckschicht-Beschichtungsmittels

- 5 Die Lagerfähigkeit (Topfzeit) des nach Beispiel 3 durch gemeinsame Hydrolyse hergestellten Deckschicht-Beschichtungsmittels wurde mit dem gemäß Beispiel 2 der Offenlegungsschrift DE 199 52 040 A1 durch getrennte Hydrolyse hergestellten Beschichtungssol verglichen. Ferner wurden die Verschleißigenschaften (Taber-Werte) der mit den beiden Beschichtungsmitteln hergestellten Schichtsysteme miteinander verglichen. Die Herstellung der Kratzfestschicht und die Applikation erfolgten gemäß Beispiel 5.
- 10

Tabelle 9

Lageralter der Sole bei 4°C	Taber-Abraser-Test Eintrübung (%)	
	Deckschicht nach Beispiel 3	Deckschicht nach Beispiel 2 der DE 199 52 040 A1 (Vergleichsbeispiel)
1 Tag	1,4	1,6
4 Wochen	1,5	2,9 partiell durchgerieben
12 Wochen	1,4	6,5 durchgerieben, schwierige Beschichtung

Die Ergebnisse zeigen, dass die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Deckschicht-Beschichtungsmittel gegenüber den nach der DE 199 52 040 A1 hergestellten Deckschicht-Beschichtungsmittel eine erheblich verbesserte Lagerstabilität (Topfzeit) aufweisen. Die Ergebnisse zeigen ferner, dass mit den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Deckschicht-Beschichtungsmitteln hergestellte Schichtsysteme gegenüber der DE 199 52 040 A1 verbesserte Verschleißeigenschaften (Taber-Werte) aufweisen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtungszusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass man

- (a) eine oder mehrere Verbindungender allgemeinen Formel I



worin M ein Element oder eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Si, Ti, Zr, Sn, Ce, Al, B, VO, In und Zn ist, R' einen hydrolysierbaren Rest darstellt und m eine ganze Zahl von 2 bis 4 ist, allein oder gemeinsam mit

- (b) einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel II



worin die Reste R' und R gleich oder verschieden sind, R' wie oben definiert ist, R eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Arylgruppe oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit einem oder mehreren Halogengruppen, eine Epoxygruppe, eine Glycidyl-oxylgruppe eine Aminogruppe, eine Mercaptogruppe eine Methacryloxygruppe oder eine Cyanogruppe darstellt und a und b unabhängig voneinander die Werte 1 bis 3 annehmen, wobei die Summe von a und b gleich vier ist,

in Gegenwart von mindestens 0,6 Mol Wasser, bezogen auf 1 Mol hydrolysierbare Reste R', hydrolysiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolyse in Gegenwart von 0,8 bis 20 Mol Wasser, bezogen auf 1 Mol hydrolysierbare Reste R', durchgeführt wird.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel II in einer Menge von weniger als 0,7 Mol, insbesondere weniger als 0,5 Mol, bezogen auf 1 Mol der Verbindung der Formel I, eingesetzt wird.
- 10 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolyse bei einem pH-Wert kleiner als 6,0 durchgeführt wird.
- 15 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoffgehalt der hergestellten Beschichtungszusammensetzung 0,2 bis 20 %, insbesondere 1 bis 15 Gew.-%, beträgt.
- 20 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolyse in Gegenwart eines Alkohols mit einem Siedepunkt unter 120°C und/oder Alkoxyalkohols, insbesondere Isopropanol, Ethanol, Butanol und/oder Wasser als Lösungsmittel durchgeführt wird.
- 25 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass M ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Si, Ti, Zr, Sn und Ce und $m = 4$ ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass M ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Al, B, VO und In und $m = 3$ ist.
- 30 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass $M = Zn$ und $m = 2$ ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass
der hydrolysierbare Rest ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
Halogenen wie F, Cl, Br und I, C₁₋₄-Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, n-
Propoxy, i-Propoxy und n-Butoxy, i-Butoxy, sec-Butoxy oder tert.-Butoxy),
C₆₋₁₀-Aryloxy wie Phenoxy, C₁₋₄-Acyloxy wie Acetoxy und Propionyloxy
und Alkylcarbonyl wie Acetyl.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass
als Verbindung der Formel I ein Tetraalkoxysilan, insbesondere Tetra-
ethoxysilan (TEOS) eingesetzt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass
als Verbindung der Formel II Glycidylxypropyltrimethoxysilan (GPTS),
Methyltriethoxysilan (MTS) oder Methacryloxypropyltrimethoxysilan
(MPTS) eingesetzt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass
nach Beendigung der Hydrolyse mindestens ein Additiv, insbesondere aus der
Gruppe der Verlaufsmittel, Farbstoffe, Stabilisatoren und anorganischen
Füllstoffe, zugesetzt und/oder das Hydrolysat mit Alkoholen und/oder
Alkoxyalkoholen auf eine Konzentration an Beschichtungsmitteln von 0,2 bis
10 Gew.%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, verdünnt wird.
14. Beschichtungsmittel, erhältlich durch ein Verfahren nach einem der
Ansprüche 1 bis 13.
15. Beschichtungsmittel nach Anspruch 14, enthaltend Verlaufsmittel in einer
Menge von 0,1 bis 100 Gew.% des Feststoffgehaltes.

16. Schichtsystem enthaltend
 - (a) ein Substrat (S),
 - 5 (b) eine Kratzfestschicht (K), erhältlich durch Aushärten eines Beschichtungsmittels enthaltend ein nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestelltes Polykondensat auf Basis von mindestens einem Silan, das an einem nicht hydrolysierbaren Substituenten eine Epoxidgruppe aufweist und gegebenenfalls Teilchen sowie einen Härtungskatalysator ausgewählt aus Lewis-Basen und Alkoholaten von Titan, Zirkon oder Aluminium umfasst und
 - 10 (c) eine Deckschicht (D), erhältlich durch Aushärten eines Beschichtungsmittels nach Anspruch 14 oder 15
- 15 17. Schichtsystem nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat (S) aus Kunststoff, insbesondere auf Basis von Polycarbonat, besteht.
18. Schichtsystem nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass die
20 Kratzfestschicht (K) eine Dicke von 0,5 bis 30 μm aufweist.
19. Schichtsystem nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Deckschicht (D) eine Dicke von 0,1 bis 3,0 μm aufweist.
- 25 20. Schichtsystem nach einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass als weitere Schicht eine Primerschicht (P) vorgesehen ist.
21. Verfahren zur Herstellung eines Schichtsystems nach einem der Ansprüche
30 16 bis 20, gekennzeichnet durch folgende Schritte:

- 5 (a) Aufbringen des Kratzfestschicht-Beschichtungsmittels auf das Substrat (S) und partielles Aushärten oder Polymerisieren des Beschichtungsmittels unter Bedingungen, dass noch reaktive Gruppen vorhanden sind,
- 10 (b) Aufbringen eines Deckschicht-Beschichtungsmittels gemäß Anspruch 14 oder 15 auf die so hergestellte, unvollständig gehärtete oder polymerisierte Kratzfestschicht (K) und Aushärten derselben unter Ausbildung einer Deckschicht (D).
- 15 22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Kratzfestschicht (K) nach dem Auftragen bei einer Temperatur $> 110^{\circ}\text{C}$, insbesondere 110 bis 130°C , getrocknet wird.
- 20 23. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Kratzfestschicht-Beschichtungsmittel Verlaufmittel in einer Menge von $0,03$ bis $1,0$ Gew.-%, insbesondere $0,05$ bis $0,5$ Gew.-% enthält.
- 25 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass das Deckschicht-Beschichtungsmittel bei einer relativen Feuchtigkeit von 50 bis 75% , insbesondere 55 bis 70% aufgetragen wird.
- 30 25. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass die durchgehärtete Kratzfestschicht (K) vor dem Auftragen des Deckschicht-Beschichtungsmittels aktiviert wird, vorzugsweise durch Coronabehandlung oder Beflammung.
- 35 26. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass auf das Substrat (S) eine Primerschicht (P) aufgebracht wird.

Beschichtungszusammensetzung und Verfahren zu deren Herstellung

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Beschichtungszusammensetzungen und die dadurch erhältlichen Zusammensetzungen. Die Erfindung betrifft ferner Schichtsysteme umfassend ein Substrat (S), eine Kratzfestschicht (K) und eine aus der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung hergestellte Deckschicht (D) sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Schichtsysteme.